



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10236992 A**(43) Date of publication of application: **08.09.98**

(51) Int. Cl.

C07C 25/22
C07C 43/225
C07C 69/75
C07C 69/773
C07C255/45
C07D307/91
C07D309/04
C07D319/06
C07D333/76
C07D335/04
C07D345/00
C07F 7/08
C07J 9/00
C09K 19/32
C09K 19/34
C09K 19/42
G02F 1/13

(21) Application number: **09057045**(22) Date of filing: **25.02.97**(71) Applicant: **CHISSO CORP**

(72) Inventor: **YANO HITOSHI**
DIETRICH DEMUS

(54) LIQUID CRYSTAL COMPOUND HAVING
NEGATIVE ANISOTROPIC VALUE OF
DIELECTRIC CONSTANT, LIQUID CRYSTAL
COMPOSITION CONTAINING THE SAME AND
LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT USING
THE COMPOSITION

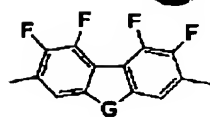
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a low-viscosity liquid crystal compound suitable for a liquid crystal display element, excellent in negative anisotropic value of dielectric constant, optical anisotropy, voltage retention, stability and compatibility, containing a specific structure in a skeleton structure.

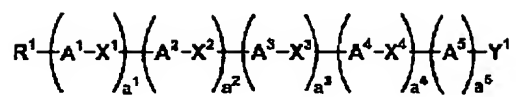
SOLUTION: This liquid crystal compound containing a structure of formula I [G is a 1-6C alkylene, O, S, Se, a (1-10 alkyl-substituted)imino, etc.] such as a 3,4,5,6-tetrafluoro-9,10-dihydrophenanthrene-2,7-diyl

group in a skeleton structure is shown by formula II [R¹ and Y¹ are each a 1-20C alkyl, H, a halogen, cyano, etc.; X¹ to X⁴ are each a signal bond, (CH₂)₂, CH=CH, C≡C, COO, etc.; rings A¹ to A⁵ are each a group of formula I, trans-cyclohexane-1,4-diyl, 1,4-phenylene, etc.; a¹ to a⁵ are each 0 or 1; a¹+a²+a³+a⁴+a⁵≦1].

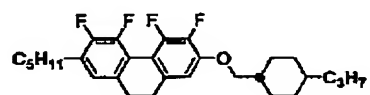
COPYRIGHT: (C)1998,JPO



I



II



III

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-236992

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月8日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 7 C 25/22
43/225
69/75
69/773
255/45

C 0 7 C 25/22
43/225
69/75
69/773
255/45

C
C

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-57045

(22) 出願日 平成9年(1997) 2月25日

(71) 出願人 000002071

チッソ株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号

(72) 発明者 矢野 仁志

千葉県市原市五井6358番1号

(72) 発明者 ディートリッヒ・デムス

ドイツ国 ハレ ファイルヘンヴェーグ
22, 06118

(74) 代理人 弁理士 野中 克彦

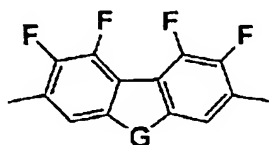
(54) 【発明の名称】 誘電率異方性値が負の液晶性化合物、この液晶性化合物を含有する液晶組成物、及びこの液晶組成物を用いた液晶表示素子

(57) 【要約】

【課題】 絶対値の大きな負の誘電率異方性値を持ち、かつ低粘性で、制御された光学異方性値、高い比抵抗値及び高い電圧保持率を有し、熱や紫外線照射に対しても安定である液晶性化合物、これを含有する液晶組成物及び該液晶組成物を用いて作成した液晶表示素子を提供することにある。

【解決手段】 骨格構造中に下式で表される基を有する液晶性化合物、これを含有する液晶組成物及び該液晶組成物を用いて作成した液晶表示素子。

【化1】



(1)

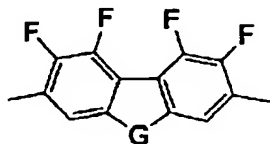
(式中、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されてい

てもよいシリレン基、又は-SO-を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよい。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 骨格構造中に一般式(1)で表される構造を有する液晶性化合物。

【化1】



(1)

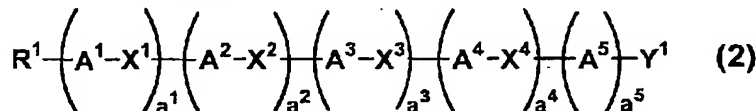
(式中、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されてい

てもよいシリレン基、又は-SO-を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【請求項2】 一般式(1)で表される構造が3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル基である請求項1に記載の液晶性化合物。

【請求項3】 一般式(2)

【化2】



(式(2)中、R¹及びY¹は各々独立して炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアン酸基、イソシアノ基又はイソチオシアン酸基を表し、前記のアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、又これらのアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、又これらのアルキル基は光学活性であってもよく、X¹、X²、X³及びX⁴は各々独立して単結合、-

※般式(1)で表される基であり、これらの環を構成する炭素原子は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよく、環上の水素原子はハロゲン原子又はシアノ基で置換されていてもよく、またこれらの環は光学活性であってもよく、

【化3】



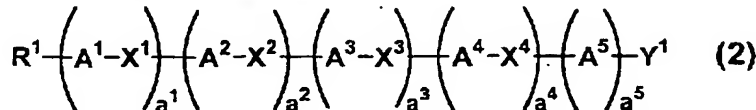
(1)

(CH₂)₂-, -CH=CH-, -C≡C-, -COO-, -OCO-, -CH₂O-, -OCH₂-, -(CH₂)₃O-, -O(CH₂)₃-, -CH=CHCH₂CH₂-, -CH₂CH=CHCH₂-, -CH₂CH₂CH=CH-, -CH=CHCH=CH-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CHCH₂O-, -OCH₂CH=CH-, -CF=CF-, -CH₂CF₂-, -CF₂CH₂-, -(CF₂)₂-, -(CF₂)₃-, -(CH₂)₂COO-, -OCO(CH₂)₂-, -CH=CHCOO-, -OCOCH=CH-, -CH=CHC≡C-又は-C≡CCH=CH-を表し、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵は各々独立してトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサン-1-エン-1, 4-ジイル、1, 4-フェニレン、ビシクロ[1. 1. 1]ペンタン-1, 3-ジイル、又は下記一般式(1)で表される基を表し、これら環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵の内少なくとも1個は-

(式(1)中、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又は-SO-を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよい。)、a¹、a²、a³、a⁴及びa⁵は各々独立して0又は1を表すが、a¹+a²+a³+a⁴+a⁵≥1であり、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。)で表される請求項1に記載の液晶性化合物。

【請求項4】 一般式(2)

【化4】



(式中、R¹及びY¹は各々独立して炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアノ

ルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアノ

酸基、イソシアノ基又はイソチオシアン酸基を表し、前記のアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、又これらのアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、又これらのアルキル基は光学活性であってもよく、 X^1 、 X^2 、 X^3 及び X^4 は各々独立して単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{C}-$ 又は $-\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-$ を表し、環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 A^4 及び環 A^5 は各々独立してトランス-シクロヘキサン-1，4-ジイル、シクロヘキサン-1-エン-1，4-ジイル、1，4-フェニレン、ピシクロ[1.1.1]ペンタン-1，3-ジイル、又は3，4，5，6-テトラフルオロ-9，10-ジヒドロフェナントレン-2，7-ジイルを表し、これら環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 A^4 及び環 A^5 の内少なくとも1個は3，4，5，6-テトラフルオロ-9，10-ジヒドロフェナントレン-2，7-ジイルであり、これらの環を構成する炭素原子は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよく、環上の水素原子はハロゲン原子又はシアノ基で置換されていてもよく、又これらの環は光学活性であってもよく、 a^1 、 a^2 、 a^3 、 a^4 及び a^5 は各々独立して0又は1を表すが、 $\text{a}^1+\text{a}^2+\text{a}^3+\text{a}^4+\text{a}^5\geq 1$ であり、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。)で表される請求項1に記載の液晶性化合物。

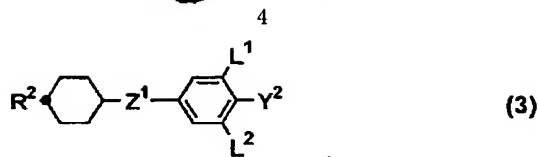
【請求項5】 請求項1～4の何れか1項に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする、少なくとも2成分からなる液晶組成物。

【請求項6】 第一成分として、請求項1～4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

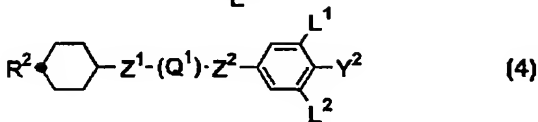
【化5】

(3)

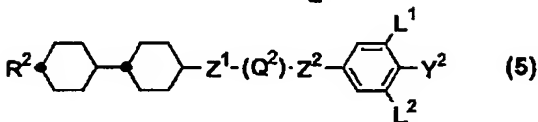
特開平10-236992



(3)



(4)



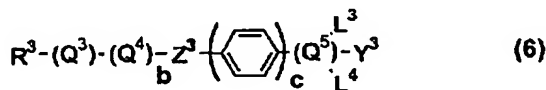
(5)

10

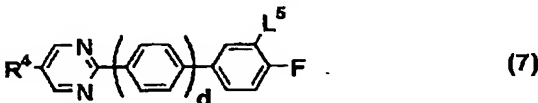
* (式中、 R^2 は炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、 Y^2 はフッ素原子、塩素原子、 $-\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{H}$ 、 $-\text{CFH}_2$ 、 $-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 又は $-\text{OCF}_2\text{CFHCF}_3$ を表し、 L^1 及び L^2 は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表し、 Z^1 及び Z^2 は各々独立して $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 又は単結合を表し、環 Q^1 はトランス-シクロヘキサン-1，4-ジイル、1，3-ジオキサン-2，5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1，4-フェニレンを表し、環 Q^2 はトランス-シクロヘキサン-1，4-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1，4-フェニレンを表し、また、これらの化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【請求項7】 第一成分として、請求項1～4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【化6】



(6)



(7)

40

(式中、 R^3 及び R^4 は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は $-\text{CH}=\text{CH}-$ で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、 Y^3 はシアノ基又は $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CN}$ を表し、環 Q^3 はトランス-シクロヘキサン-1，4-ジイル、1，4-フェニレン、1，3-ジオキサン-2，5-ジイル又はピリミジン-2，5-ジイルを表し、環 Q^4 はトランス-シク

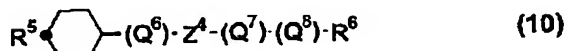
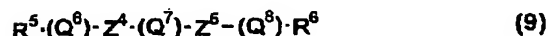
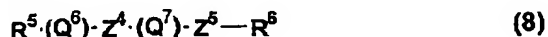
*

50

ロヘキサン-1, 4-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、環Q⁶はトランス-シクロロヘキサン-1, 4-ジイル又は1, 4-フェニレンを表し、Z³は-(CH₂)₂-, -COO-又は単結合を表し、L³、L⁴及びL⁵は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表し、b、c及びdは各々独立して0又は1を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。))

【請求項8】 第一成分として、請求項1~4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

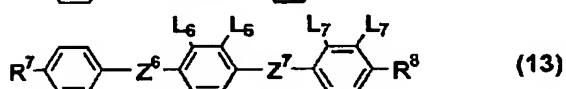
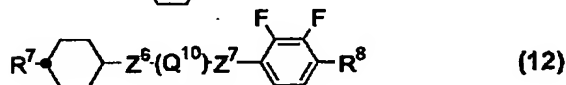
【化7】



(式中、R⁵及びR⁶は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は-CH=CH-で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、環Q⁶、環Q⁷及び環Q⁸は各々独立して、トランス-シクロロヘキサン-1, 4-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、Z⁴及びZ⁵は各々独立して、-C≡C-、-COO-、-(CH₂)₂-, -CH=CH-又は単結合を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【請求項9】 第一成分として、請求項1~4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(11)、(12)及び(13)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【化8】



* (式中、R⁷及びR⁸は各々独立して炭素数1~10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は-CH=CH-で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、環Q⁹及び環Q¹⁰は各々独立して、トランス-シクロロヘキサン-1, 4-ジイル又は1, 4-フェニレンを表し、L⁶及びL⁷は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表すが同時に水素原子を表すことはなく、Z⁶及びZ⁷は各々独立して、-(CH₂)₂-, -COO-又は単結合を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【請求項10】 第一成分として、請求項1~4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(11)、(12)及び(13)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項11】 第一成分として、請求項1~4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項12】 第一成分として、請求項1~4の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第四成分として、前記一般式(8)、

(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項13】 請求項5~12の何れか1項に記載の液晶組成物に加えて、更に1種類以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

【請求項14】 請求項5~13の何れか1項に記載の液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は主として液晶表示素子、例えば垂直配向方式、IPS=インプレインスイッチング、TFT=薄膜トランジスタ、TN=捻れネマティック、又はSTN=超捻れネマティック等の各種表示方式、とりわけ垂直配向方式及びIPS用の液晶組成物に好適な諸物性を発現せしめる新規な液晶性化合物、及

びこれを用いた好適な諸物性を有する液晶組成物、並びにこの液晶組成物を用いた液晶表示素子に関する。なお、本願において、液晶性化合物なる用語は、液晶相を示す化合物および液晶相を示さないが液晶組成物の構成成分として有用である化合物の総称として用いられる。

【0002】

【背景技術】従来、様々な液晶表示方式が提案されてきた。それらの一例として、次のような表示方式が挙げられる（液晶の最新技術、工業調査会編(1983)）。誘電率異方性値が正の液晶組成物を利用する方式として、TN、STN、又はTNをベースにしたAM＝能動マトリックス（TFT又はMIM＝金属・絶縁膜・金属等）等の方式がある。また、誘電率異方性値が負の液晶組成物を利用する方式として、ECB＝電界制御複屈折効果

（HAN＝ハイブリッド分子配列又はDAP＝垂直分子配列等）、DS＝動的散乱、GH＝ゲストホスト、又はPC＝相転移等の方式がある。これらの方式の内、現在実用化されているものの主流は誘電率異方性値が正の液晶組成物を利用する方式である。これに比べると、誘電率異方性値が負の液晶組成物を利用する方式については、実用化の程度が遅れている。このことと関連して、誘電率異方性値が負の液晶組成物やこれに用いる化合物自体の開発も、誘電率異方性値が正の液晶組成物やこれに用いる化合物の開発と比較すると、十分ではない状況にある。

【0003】このような状況の中、最近特に、液晶表示の欠点の一つである視角の狭さを改善するための試みが盛んに行われるようになってきた。その方式の一つが、IPSである（R.Kiefer et al, JAPAN DISPLAY'92, 547 (1992)、M.Oh-e et al, ASIADISPLAY'95, 577 (1995)、特表平5-505247号公報、特開平7-128647号公報等）。IPSの特徴の一つは、従来の液晶パネルでは上下の基板上にそれぞれ電極が設けられていたのに対し、本方式の液晶パネルでは片側の基板上にのみくし歯形電極を設けられている点である。そして本方式のもう一つの特徴は、誘電率異方性値の正負に関係無く、液晶組成物を利用できる点である。また、視角の狭さを改善するための試みのもう一つの例として、液晶分子の垂直配向を利用して視角の改善を図った方式が挙げられる（特開平2-176625号公報等）。本方式の特徴の一つは、誘電率異方性が負の液晶組成物を使用することである。このような背景から、誘電率異方性値が負である液晶性化合物並びに液晶組成物が強く要望されるようになってきた。

【0004】ところで、全ての表示方式において、用いられる液晶組成物は、適切な誘電率異方性値のみならず、その他の特性、例えば屈折率異方性値（ Δn ）、弾性定数比 K_{33}/K_{11} （ K_{33} ：ベンド弾性定数、 K_{11} ：スプレッド弾性定数）の値等の諸物性値も最適な値に調整する必要があり、更にまた液晶相が適当な温度範囲にある

こと、及び低温に於いても低粘度であること等が要求される。従来より公知の液晶性化合物の中で、単独でこれらの条件を全て満たす化合物はなかった。従って、通常液晶相として使用することができる組成物を得るためには、数種類から数十種類の液晶相を有する化合物及び必要により更に数種類の液晶相を有しない化合物を混合して調製されている。従って、個々の液晶性化合物は、他の液晶性化合物との相溶性が良好なこと、低温環境下での使用の要求から低温域での相溶性が良好であること等の特性も要求されている。

【0005】しかしながら、前記の通り従来の表示方式は誘電率異方性値が正である液晶性化合物を含有する液晶組成物を用いたものが主流であったため、誘電率異方性値が負である化合物や組成物についてはその開発が十分であるとは言えなかった。このため、このように多様化する方式やそれに伴う様々な特性への対応が不十分であった。例えば、

- ・誘電率異方性値が負であっても、その絶対値が小さい、
 - ・弾性定数が大きいため駆動電圧を下げるできない、
 - ・相溶性が悪いので多量に用いることができない、
 - ・屈折率異方性値の自由な設定が困難である、
 - ・粘度が大きい、
 - ・化学的・物理的安定性が悪い
- 等と言う問題があった。

【0006】本発明以前に9, 10-ジヒドロフェナントレン骨格を有する液晶性化合物については既に報告がなされている（特開昭57-81441）。しかし、ここに開示された化合物は、例えば適切な誘電率異方性値や屈折率異方性値、小さな弾性定数、良好な相溶性、低い粘度、高い化学的・物理的安定性等の、この化合物を液晶組成物に用いるために必要な物性値は必ずしも満足なものではなく、特に絶対値の大きな負の誘電率異方性は有せず、さらなる改善が求められていた。また、ここには9, 10-ジヒドロフェナントレン骨格を有する化合物を、誘電率異方性値が負である液晶性化合物へと誘導する発想は存在しない。特に、3, 4, 5, 6位の水素をフッ素置換した化合物は今まで知られていなかった。このように、本発明の化合物は先行技術からは容易に着想できないものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特開平2-176625号公報に記載されているような垂直配向方式、IPS、ECB（HAN又はDAP等）、DS、GH又はPC等、誘電率異方性値が負である化合物や組成物を用いる各種表示方式に使用できるのみならず、TN、STN、又はTNをベースにしたAM（TFT又はMIM）等、誘電率異方性値が正である化合物や組成物を用いる各種表示方式用の液晶組成物の諸特性の

調整にも使用することが出来る、前記の問題点を解決した新規な液晶性化合物、これを含む液晶組成物及び該液晶組成物を用いて作成した液晶表示素子を提供することにある。

【0008】

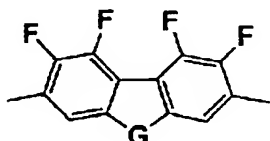
【課題を解決する手段】本発明者らは上記課題の解決のため鋭意研究の結果、請求項1～4に記載の化合物が絶対値の大きな負の誘電率異方性値を有するのみならず、適切な屈折率異方性値を有し、弾性定数が小さく、相溶性がよく、粘度が低く、化学的・物理的安定性が高いこと、並びに請求項1～4に記載の化合物を液晶組成物中に用いることで、弾性定数が小さく、誘電率異方性値及び屈折率異方性値の適切な設定ができ、粘度が低く、化学的・物理的安定性に優れた液晶組成物、とりわけ絶対値の大きな負の誘電率異方性値を有する液晶組成物が得られること、及び該組成物を用いて液晶表示素子が得られることを見だし、本発明を完成させるに至った。

【0009】すなわち本発明は、下記の〔1〕～〔14〕の構成を有する。

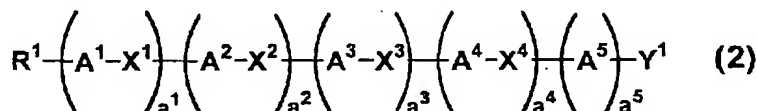
〔1〕骨格構造中に一般式（1）で表される構造を有する液晶性化合物。

【0010】

〔化9〕



(1)



【0014】（式（2）中、R¹及びY¹は各々独立して炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアン酸基、イソシアノ基又はイソチオシアン酸基を表し、前記のアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、又これらのアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、又これらのアルキル基は光学活性であってもよく、X¹、X²、X³及びX⁴は各々独立して単結合、-（CH₂）₂-、-CH=CH-、-C≡C-、-COO-、-OCO-、-CH₂O-、-OCH₂-、-（CH₂）₄-、-（CH₂）₃O-、-O（CH₂）₃-、-CH=CHCH₂CH₂-、-CH₂CH=CHCH₂-、-CH=CHCH=CH-、-CF₂O-、-OCF₂-、-CH=CHCH₂O-、-OCH₂CH=CH-、-CF=CF

※50

*【0011】（式中、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又は-SO-を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、-C≡C-、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。）

【0012】〔2〕一般式（1）で表される構造が3，4，5，6-テトラフルオロ-9，10-ジヒドロフェナントレン-2，7-ジイル基である第〔1〕項に記載の液晶性化合物。

〔3〕一般式（2）

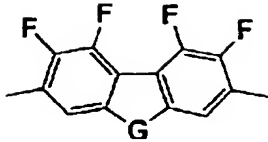
【0013】

〔化10〕

※-、-CH₂CF₂-、-CF₂CH₂-、-（CF₂）₂-、-（CF₂）₄-、-（CH₂）₂COO-、-OCO（CH₂）₂-、-CH=CHCOO-、-OCOCH=CH-、-CH=CHC≡C-又は-C≡CCH=CH-を表し、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵は各々独立してシクロヘキサ-1，4-ジイル、シクロヘキサ-1-エン-1，4-ジイル、1，4-フェニレン、ビスシクロ〔1.1.1〕ペンタン-1，3-ジイル、又は下記一般式（1）で表される基を表し、これら環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵の内少なくとも1個は一般式（1）で表される基であり、これらの環を構成する炭素原子は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよく、環上の水素原子はハロゲン原子又はシアノ基で置換されていてもよく、又これらの環は光学活性であってもよく、

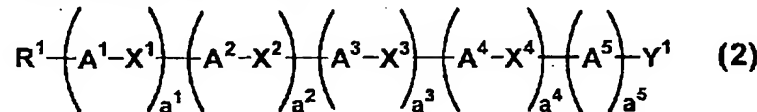
【0015】

〔化11〕



(1)

【0016】(式(1)中、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又は—SO— 10 を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上*



【0019】(式中、R¹及びY¹は各々独立して炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアン酸基、イソシアノ基又はイソチオシアン酸基を表し、前記のアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、—C≡C—、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、又これらのアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、又これらのアルキル基は光学活性であってもよく、X¹、X²、X³及びX⁴は各々独立して単結合、—(CH₂)₂—、—CH=CH—、—C≡C—、—COO—、—OCO—、—CH₂O—、—OCH₂—、—(CH₂)₄—、—(CH₂)₃O—、—O(CH₂)₃—、—CH=CHCH₂CH₂—、—CH₂CH=CHCH₂—、—CH₂CH₂CH=CH—、—CH=CHCH=CH—、—CF₂O—、—OCF₂—、—CH=CHCH₂O—、—OCH₂CH=CH—、—CF=CF—、—CH₂CF₂—、—CF₂CH₂—、—(CF₂)₂—、—(CF₂)₄—、—(CH₂)₂COO—、—OCO(CH₂)₂—、—CH=CHCOO—、—OCOCH=CH—、—CH=CHC≡C—又は—C≡CC=CH—を表し、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵は各々独立してトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサン-1-エン-1, 4-ジイル、1, 4-フェニレン、ビスクロ[1. 1. 1]ペンタン-1, 3-ジイル、又は3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイルを表し、これら環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵の内少なくとも1個は3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイルであり、これらの環を構成する炭素原子は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよく、環上の水素原子はハロゲン原子又はシアノ基で置換されていてもよく、又これらの環は光学活性であってもよく、a¹、a²、a³、a⁴ ※50

*のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素原子、—C≡C—、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよい。) 、a¹、a²、a³、a⁴及びa⁵は各々独立して0又は1を表すが、a¹+a²+a³+a⁴+a⁵≥1であり、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。) で表される第[1]項に記載の液晶性化合物。

【0017】[4] 一般式(2)

【0018】

【化12】

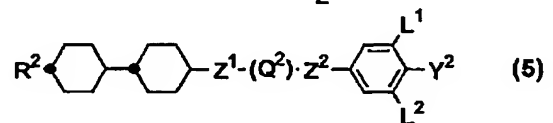
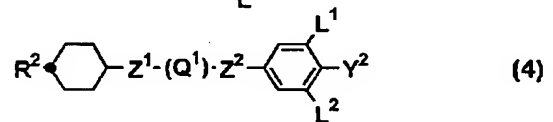
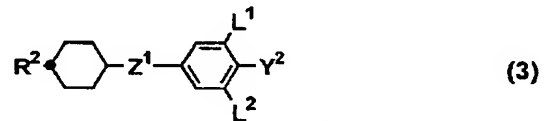
※及びa⁵は各々独立して0又は1を表すが、a¹+a²+a³+a⁴+a⁵≥1であり、また、この化合物を構成する各原子はその同位体で置換されていてもよい。) で表される第[1]項に記載の液晶性化合物。

【0020】[5] 第[1]～[4]項の何れか1項に記載の液晶性化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする、少なくとも2成分からなる液晶組成物。

[6] 第一成分として、第[1]～[4]項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【0021】

【化13】



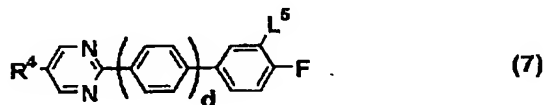
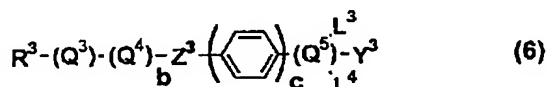
【0022】(式中、R²は炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は—CH=CH—で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、Y²はフッ素原子、塩素原子、—OCF₃、—OCF₂H、—CF₃、—CF₂H、—CFH₂、—OCF₂CF₂H又は—OCF₂CFHCF₃を表し、L¹及びL²は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表し、Z¹及びZ²は各々独立して—(CH₂)₂—、—(CH₂)₄—、—COO—、—

CF₂O-, -OCF₂-, -CH=CH-又は単結合を表し、環Q¹はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、環Q²はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。))

【0023】〔7〕 第一成分として、第〔1〕～〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【0024】

【化14】

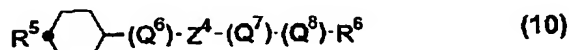
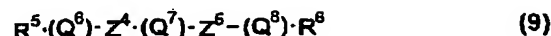


【0025】(式中、R³及びR⁴は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は-CH=CH-で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、Y³はシアノ基又は-C≡C-CNを表し、環Q³はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル又はピリミジン-2, 5-ジイルを表し、環Q⁴はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、環Q⁵はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル又は1, 4-フェニレンを表し、Z³は-(CH₂)₂-, -COO-又は単結合を表し、L³、L⁴及びL⁵は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表し、b、c及びdは各々独立して0又は1を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【0026】〔8〕 第一成分として、第〔1〕～〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【0027】

【化15】



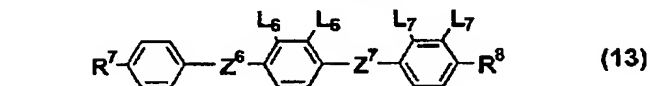
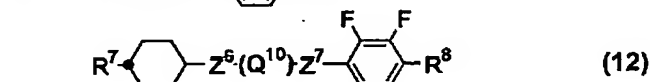
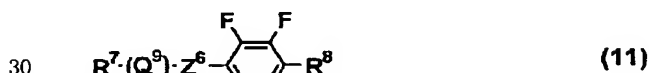
*【0028】(式中、R⁵及びR⁶は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は-CH=CH-で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、環Q⁶、環Q⁷及び環Q⁸は各々独立して、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、又は水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい1, 4-フェニレンを表し、Z⁴及びZ⁵は各々独立して、-C≡C-, -COO-, -(CH₂)₂-, -CH=CH-又は単結合を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。)

20 【0029】〔9〕 第一成分として、第〔1〕～

〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(11)、(12)及び(13)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

【0030】

【化16】



【0031】(式中、R⁷及びR⁸は各々独立して炭素数1～10のアルキル基を表し、このアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子又は-CH=CH-で置換されていてもよく、また、このアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子で置換されていてもよく、環Q⁹及び環Q¹⁰は各々独立して、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル又は1, 4-フェニレンを表し、L⁶及びL⁷は各々独立して水素原子又はフッ素原子を表すが同時に水素原子を表すことはなく、Z⁶及びZ⁷は各々独立して、-(CH₂)₂-, -COO-又は単結合を表し、また、これらの化合物を構成する原子はその同位体で置換されていてもよい。)

【0032】〔10〕 第一成分として、第〔1〕～

* 50 〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種

類含有し、第二成分として、前記一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(11)、(12)及び(13)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

〔11〕 第一成分として、第〔1〕～〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

〔0033〕〔12〕 第一成分として、第〔1〕～〔4〕項の何れか1項に記載の化合物を少なくとも1種類含有し、第二成分として、前記一般式(3)、(4)及び(5)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第三成分として、前記一般式(6)及び(7)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有し、第四成分として、前記一般式(8)、(9)及び(10)からなる化合物群から選択される化合物を少なくとも1種類含有することを特徴とする液晶組成物。

〔13〕 第〔5〕～〔12〕項の何れか1項に記載の液晶組成物に加えて、更に1種類以上の光学活性化合物を含有することを特徴とする液晶組成物。

〔14〕 第〔5〕～〔13〕項の何れか1項に記載の液晶組成物を用いて構成した液晶表示素子。

〔0034〕第〔9〕項及び第〔10〕項の発明は、N型($\Delta\epsilon$ が負)の液晶組成物に関する発明である。N型の液晶組成物は、例えば特開平2-176625号公報に記載されているような垂直配向方式や、IPS等、種々の表示方式で駆動できる。また、第〔6〕、〔7〕、〔8〕、〔11〕及び〔12〕項の発明はP型($\Delta\epsilon$ が正)の液晶組成物に関する発明であるが、このようなP型液晶組成物の成分としてN型の化合物を使用することもできる。このことによって、誘電率異方性値を液晶組成物の使用目的に応じて自由に設定できるのみならず、その他の特性、例えば液晶組成物の屈折率異方性値や弾性定数のコントロール等も可能となる。

〔0035〕骨格構造中に前記の一般式(1)で表される構造を有する本発明の化合物の好ましい態様を以下に示す。骨格構造中に一般式(1)で表される構造を有する本発明の化合物において、Gは炭素数1～6のアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいイミノ基、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又は-SO-を表し、前記のアルキレン基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、セレン原子、窒素

原子、 $-C\equiv C-$ 、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよい。

〔0036〕骨格構造中に一般式(1)で表される構造を有する化合物において、Gで表される基の例として、具体的には、以下の基を示すことができる。 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-CH_2Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2CH_2SO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2SO-$ 、 $-SOCH_2-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-N(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、 $-CH=CHCH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH=CHCH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH=CH-$ 、 $-CH=CHCH=CH-$ 、 $-CF_2O-$ 、 $-OCF_2-$ 、 $-CH=CHCH_2O-$ 、 $-OCH_2CH=CH-$ 、 $-CF=CF-$ 、 $-CH_2CF_2-$ 、 $-CF_2CH_2-$ 、 $-(CF_2)_2-$ 、 $-(CF_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_2COO-$ 、 $-OCO(CH_2)_2-$ 、 $-CH=CHCOO-$ 、 $-OCOCH=CH-$ 、 $-CH=CHC\equiv C-$ 、 $-C\equiv CCH=CH-$ 、酸素原子、硫黄原子、セレン原子及び-SO-。

〔0037〕骨格構造中に一般式(1)で表される構造を有する化合物の化学的・物理的安定性に特に注目する場合、Gは、 $-CH_2-$ 、 $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 、 $-(CH_2)_6-$ 、 $-CH_2Si(CH_3)_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2CH_2-$ 、 $-Si(CH_3)_2CH_2SO-$ 、 $-SCH_2-$ 、 $-CH_2SO-$ 、 $-SOCH_2-$ 、 $-N(CH_3)-$ 、 $-N(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-CH_2O-$ 、 $-OCH_2-$ 、 $-(CH_2)_3O-$ 、 $-O(CH_2)_3-$ 、酸素原子、硫黄原子、又は-SO-等であることが好ましい。

〔0038〕一般式(2)で表される本発明の化合物の好ましい態様を以下に示す。一般式(2)で表される化合物のR'及びY'は各々独立して炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアン酸基、イソシアノ基、又はイソチオシアン酸基であり、前記のアルキル基中の相隣接しない1個以上のメチレン基は酸素原子、硫黄原子、窒素原子、 $-C\equiv C-$ 、1個以上の水素原子が炭素数1～10のアルキル基で置換されていてもよいシリレン基、又はビニレン基で置換されていてもよく、又これらのアルキル基中の1個以上の水素原子はフッ素原子又は塩素原子で置換されていてもよく、又これらのアルキル基は光学活性であってもよい。

〔0039〕一般式(2)においてR'及びY'で表されるアルキル基として、具体的には、炭素原子と水素原子のみから構成される飽和アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルケニル基、ハロ

アルケニル基、アルケニルオキシ基、ハロアルケニルオキシ基、アルキニル基、ハロアルキニル基、アルキニルオキシ基、ハロアルキニルオキシ基、アルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、ハロアルコキシアルコキシ基、アルカノイル基、ハロアルカノイル基、アルカノイルオキシ基、ハロアルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、及びハロアルコキシカルボニル基が挙げられる。

【0040】R'及びY'の例としてより具体的には、以下の基又は原子を示すことができる。-CH₃、-C₂H₅、-C₃H₇、-C₄H₉、-C₅H₁₁、-C₆H₁₃、-C₇H₁₅、-C₈H₁₇、-C₉H₁₉、-C₁₀H₂₁、-CFH₂、-CF₂H、-CF₃、-CH₂CH₂F、-CH₂CHF₂、-CH₂CF₃、-CF₂CH₃、-CF₂CFH₂、-CF₂CF₃、-(CH₂)₂CH₂F、-(CH₂)₂CHF₂、-(CH₂)₂CF₃、-CH₂CF₂CH₃、-CH₂CF₂CF₃、-CF₂C₂H₅、-C₃F₇、-CF₂CFHCF₃、-(CH₂)₃CHF₂、-(CH₂)₄CH₂F、-(CH₂)₅CH₂F、-CF₂C₃H₇、-CH₂CF₂C₂H₅、-(CH₂)₂CF₂CH₃、-CF₂C₄H₉、-CH₂CF₂CH₃、-(CH₂)₂CF₂C₂H₅、-(CH₂)₃CF₂CH₃、

【0041】-OCH₃、-OC₂H₅、-OC₃H₇、-OC₄H₉、-OC₅H₁₁、-OC₆H₁₃、-OC₇H₁₅、-OC₈H₁₇、-OC₉H₁₉、-OC₁₀H₂₁、-OCFH₂、-OCF₂H、-OCF₃、-OCH₂CH₂F、-OCH₂CHF₂、-OCH₂CF₃、-OCF₂CH₃、-OCF₂CF₂H、-OCF₂CF₃、-O(CH₂)₂CH₂F、-O(CH₂)₂CHF₂、-O(CH₂)₂CF₃、-OCH₂CF₂CH₃、-OCH₂CF₂CF₃、-OCF₂C₂H₅、-OC₃F₇、-OCF₂CFHCF₃、-O(CH₂)₃CH₂F、-O(CH₂)₄CH₂F、-OCF₂C₃H₇、-OCH₂CF₂C₂H₅、-O(CH₂)₂CF₂CH₃、-OCF₂C₄H₉、-OCH₂CF₂CH₃、-O(CH₂)₂CF₂C₂H₅、-O(CH₂)₃CF₂CH₃、

【0042】-CH=CH₂、-CH=CHCH₃、-CH=CHC₂H₅、-CH=CHC₃H₇、-CH=CHC₄H₉、-CH₂CH=CHCH₃、-CH₂CH=CHC₂H₅、-CH₂CH=CHC₃H₇、-CH₂CH=CHC₄H₉、-(CH₂)₂CH=CHCH₃、-(CH₂)₂CH=CHC₂H₅、-(CH₂)₂CH=CHC₃H₇、-(CH₂)₂CH=CHC₄H₉、-CH₂CH=CH₂、-(CH₂)₂CH=CH₂、-(CH₂)₃CH=CH₂、-(CH₂)₄CH=CH₂、-(CH₂)₅CH=CH₂、-CH=CHCH=CH₂、-CH=CHCH₂CH=CH₂、-CH=CH(CH₂)₂CH=CH₂、-CH=CH(CH₂)₃CH=CH₂、-CH=CH(CH₂)₄CH=CH₂、-CH=CH(CH₂)₅CH=CH₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₂CH=CH₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₃CH=CH₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₄CH=CH₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₅CH=CH₂、

【0043】-CF=CF₂、-CH=CF₂、-CH=CHF、-CH₂CF=CF₂、-CH₂CH=CFH、-(CH₂)₂CH=CF₂、-(CH₂)₂CH=CHF、-(CH₂)₃CH=CF₂、-(CH₂)₃CH=CHF、-(CH₂)₄CH=CF₂、-(CH₂)₄CH=CHF、-(CH₂)₅CH=CF₂、-(CH₂)₅CH=CHF、-CH=CHCH₂CH₂F、-CH=CHCH₂CH₂CF₂、-CH=CHCH₂CH₂CF₃、-CH=CH(CH₂)₂CH₂F、-CH=CH(CH₂)₂CH₂CF₂、-CH=CH(CH₂)₂CH₂CF₃、-CH=CH(CH₂)₃CH₂F、-CH=CH(CH₂)₃CH₂CF₂、-CH=CH(CH₂)₃CH₂CF₃、-CH=CH(CH₂)₄CH₂F、-CH=CH(CH₂)₄CH₂CF₂、-CH=CH(CH₂)₄CH₂CF₃、-CH=CH(CH₂)₅CH₂F、-CH=CH(CH₂)₅CH₂CF₂、-CH=CH(CH₂)₅CH₂CF₃、-CH₂CH=CH(CH₂)₂CH₂F、-CH₂CH=CH(CH₂)₂CH₂CF₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₂CH₂CF₃、-CH₂CH=CH(CH₂)₃CH₂F、-CH₂CH=CH(CH₂)₃CH₂CF₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₃CH₂CF₃、-CH₂CH=CH(CH₂)₄CH₂F、-CH₂CH=CH(CH₂)₄CH₂CF₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₄CH₂CF₃、-CH₂CH=CH(CH₂)₅CH₂F、-CH₂CH=CH(CH₂)₅CH₂CF₂、-CH₂CH=CH(CH₂)₅CH₂CF₃、

【0044】-OCH₂CH=CHCH₃、-OCH₂CH=CHC₂H₅、-OCH₂CH=CHC₃H₇、-OCH₂CH=CHC₄H₉、-O(CH₂)₂CH=CHCH₃、-O(CH₂)₂CH=CHC₂H₅、-O(CH₂)₂CH=CHC₃H₇、-O(CH₂)₂CH=CHC₄H₉、-OCH₂CH=CH₂、-O(CH₂)₂CH=CH₂、-O(CH₂)₃CH=CH₂、-O(CH₂)₄CH=CH₂、-O(CH₂)₅CH=CH₂、-OCH₂CH=CH(CH₂)₂CH=CH₂、-O(CH₂)₂CH=CH(CH₂)₂CH=CH₂、-O(CH₂)₃CH=CH₂、

【0045】-OCH₂CF=CF₂、-OCH₂CH=CF₂、-OCH₂CF=CHF、-O(CH₂)₂CH=CF₂、-O(CH₂)₂CH=CHF、-O(CH₂)₃CH=CF₂、-O(CH₂)₃CH=CHF、-O(CH₂)₄CH=CF₂、-O(CH₂)₄CH=CHF、-O(CH₂)₅CH=CF₂、-O(CH₂)₅CH=CHF、-OCH₂CH=CHCH₂CH₂F、-O(CH₂)₂CH=CH(CH₂)₂CH₂F、-O(CH₂)₂CH=CHCH₂CH₂F、

【0046】-C≡CH、-C≡CCH₃、-C≡CC₂H₅、-C≡CC₃H₇、-C≡CC₄H₉、-CH₂C≡CH、-CH₂C≡CCH₃、-CH₂C≡CC₂H₅、-CH₂C≡CC₃H₇、-CH₂C≡CC₄H₉、-(CH₂)₂C≡CH、-(CH₂)₂C≡CCH₃、-(CH₂)₂C≡CC₂H₅、-(CH₂)₂C≡CC₃H₇、-(CH₂)₂C≡CC₄H₉、-(CH₂)₃C≡CH、-(CH₂)₃C≡CCH₃、-(CH₂)₃C≡CC₂H₅、-(CH₂)₃C≡CC₃H₇、-(CH₂)₃C≡CC₄H₉、-C≡CCF₃、-C≡CC₂F₅、-C≡CC₃F₇、-CH₂C≡CCF₃、-(CH₂)₂C≡CCF₃、

【0047】 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}$
 3 、 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ 、
 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、
 5 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{C}\equiv\text{CC}_4\text{H}_9$ 、

【0048】 $-\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{C}\equiv\text{CCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_4\text{H}_9$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ 、

【0049】 $-\text{CF}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{CF}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $-\text{CH}_2\text{OCF}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、
 $-\text{OCH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_3\text{H}_7$ 、
 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{OC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$ 、

【0050】 $-\text{OCH}_2\text{OCF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{OC}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{COCF}_3$ 、 $-\text{COCHF}_2$ 、 $-\text{COC}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{COC}_3\text{F}_7$ 、
 $-\text{COCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCOCH}_3$ 、 $-\text{OCOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{OCOC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{OCOC}_4\text{H}_9$ 、 $-\text{OCOC}_5\text{H}_{11}$ 、
 $-\text{OCOC}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{OCOCF}_3$ 、 $-\text{OCOCHF}_2$ 、 $-\text{OCOC}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{OCOC}_3\text{F}_7$ 、
 $-\text{OCOCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOCH}_3$ 、 $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{COOC}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 、
 $-\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ 、 $-\text{COOCH}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_{13}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ 、
 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CF}_3$ 、 $-\text{COO}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{F}$ 、

【0051】水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアノ酸基、イソシアノ基、及びイソチオシアノ酸基。

【0052】一般式(2)で表される化合物の化学的・物理的安定性に特に注目する場合、 R' 及び Y' は、炭素原子と水素原子のみから構成される飽和アルキル基、ハロアルキル基、アルコキシ基、ハロアルコキシ基、アルコキシアルキル基、ハロアルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、ハロアルコキシアルコキシ基、アルカノイル基、ハロアルカノイル基、アルカノイルオキシ基、ハロアルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、ハロアルコキシカルボニル基、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、シアノ酸基、又はイソシアノ基である

ことが好ましい。

【0053】一般式(2)で表される化合物の負の誘電率異方性値の絶対値をより大きくしたい場合、 R' 及び Y' は、炭素原子と水素原子のみから構成される飽和アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、アルキニル基、アルキニルオキシ基、アルコキシアルキル基、アルコキシアルコキシ基、アルカノイル基、アルカノイルオキシ基、アルコキシカルボニル基、又は水素原子等の極性の低い置換基であることが好ましい。

【0054】一般式(2)で表される化合物の X' 、 X^2 、 X^3 及び X' は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CF}=\text{CF}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHCOO}-$ 、 $-\text{OCOCH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{CHC}\equiv\text{C}-$ 、又は $-\text{C}\equiv\text{CCH}=\text{CH}-$ である。

【0055】一般式(2)で表される化合物の化学的・物理的安定性に特に注目する場合、 X' 、 X^2 、 X^3 及び X' は、単結合、 $-(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$ 、 $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-\text{CF}_2\text{O}-$ 、 $-\text{OCF}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_2-$ 、 $-(\text{CF}_2)_4-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{COO}-$ 、又は $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_2-$ であることが好ましい。

【0056】一般式(2)で表される化合物の環 A' 、環 A^2 、環 A^3 、環 A' 及び環 A^5 の内、最低限一つは前記の一般式(1)で表される環である。具体的には、以下に示した環が挙げられる。3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9-オキサ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-10-オキソ-9-オキサ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9-チア-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9-チア-9, 10-ジヒドロフェナントレン-9-オキシド-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 9-ジメチル-9-シラ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9H-フルオレン-2, 7-ジイル、1, 2, 8, 9-テトラフルオロジベンゾチオフェン-3, 7-ジイル、1, 2, 8, 9-テトラフルオロジベンゾチオフェン-5

ルホキシド-3, 7-ジイル、1, 2, 8, 9-テトラフルオロジベンゾフラン-3, 7-ジイル、1, 2, 8, 9-テトラフルオロ-5, 5-ジメチルジベンゾシロラン-3, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9-メチル-9H-カルバゾール-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロジベンゾ [a, c] シクロヘプタン-2, 7-ジイル、3, 4, 5, 6-テトラフルオロジベンゾ [a, c] シクロオクタン-2, 7-ジイル、及び3, 4, 5, 6-テトラフルオロジベンゾ [a, c] オキセピン-2, 7-ジイル。これらの環は光学活性であってもよい。

【0057】上記以外の環で好ましい環としては、ビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイル、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、及び1, 4-フェニレンが挙げられ、これらの環を構成する炭素原子は窒素原子、酸素原子又は硫黄原子で置換されていてもよく、環上の水素原子はハロゲン原子又はシアノ基で置換されていてもよい。

【0058】具体的には、1-シアノ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2, 2-ジフルオロ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2-フルオロシクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、2, 3-ジフルオロベンゼン-1, 4-ジイル、及び2, 2-ジクロロビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイルが挙げられる。更に、環上の水素原子がフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよい環として、以下に示す環も挙げられる。ビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイル、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ピラジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジチアン-2, 5-ジイル、1, 3-オキサチアン-2, 5-ジイル、及びビシクロ [2. 2. 2] オクタン-1, 4-ジイル。

【0059】一般式 (2) で表される化合物の化学的・物理的安定性に特に注目する場合、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵に好ましい環は、一般式 (1) で表される環 (例えば3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル) であるが、それら以外の環で、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵に好ましい環として以下に示す環が挙げられる。1-シアノ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2, 2-ジフルオロ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2-フルオロシクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、2, 3-ジフルオロベンゼン-1, 4-ジイル、又は2, 2-ジクロロビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイル等、環上の水

素原子がフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよい環として、ビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイル、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、1, 4-フェニレン、1, 3-ジオキサン-2, 5-ジイル、ピリミジン-2, 5-ジイル、ピリジン-2, 5-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、テトラヒドロピラン-2, 5-ジイル、1, 3-ジチアン-2, 5-ジイル、2, 3-ジフルオロベンゼン-1, 4-ジイル、及び1, 3-オキサチアン-2, 5-ジイル。

【0060】一般式 (2) で表される化合物の負の誘電率異方性値の絶対値をより大きくしたい場合、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵に好ましい環は、一般式 (1) で表される環 (例えば3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントレン-2, 7-ジイル) であるが、それら以外の環で、環A¹、環A²、環A³、環A⁴及び環A⁵に好ましい環として以下に示す環が挙げられる。1-シアノ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2, 2-ジフルオロ-トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、2-フルオロシクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、2, 3-ジフルオロベンゼン-1, 4-ジイル、及び2, 2-ジクロロビシクロ [1. 1. 1] ペンタン-1, 3-ジイル。環上の水素原子がフッ素原子、塩素原子又はシアノ基で置換されていてもよい環として、トランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル、シクロヘキサ-1-エン-1, 4-ジイル、ピリダジン-3, 6-ジイル、及びテトラヒドロピラン-2, 5-ジイルが挙げられる。

【0061】請求項1~4に記載の本発明の化合物は絶対値の大きな負の誘電率異方性値を有する。このため、本発明の化合物を主として用いることにより、誘電率異方性値が負の液晶組成物を調整することができる。この液晶組成物は、とりわけ特開平2-176625号公報に記載されているような垂直配向方式や、IPS等をはじめとする、誘電率異方性値が負の液晶組成物を使用する素子の作成に有用なものである。また、他の液晶化合物や組成物に本発明の化合物を混合使用することで、誘電率異方性値の適切な設定を行うことができるため、他の液晶性化合物や組成物の適用範囲を広げることができる。請求項1~4に記載の本発明の化合物は小さい弾性定数を有し、また、該定数の温度依存性も小さい。従って、本発明の化合物を使用することで駆動電圧の低い新規液晶組成物を調整することができる。

【0062】請求項1~4に記載の本発明の化合物は他の液晶性化合物との良好な相溶性を有している。このため、本発明の化合物を液晶組成物に配合したとき、化合物の析出などの問題が起こり難い。また本発明の化合物を液晶組成物に多量に配合することができ、その結果本発明の化合物の有する優れた特性を液晶組成物に強く反

映させることができる。

【0063】請求項1～4に記載の本発明の化合物は、その構造を適切に設計することで所望の大きさの屈折率異方性値を得ることができる。即ち、特に高い屈折率異方性値を必要とする場合は、芳香族環等の共鳴構造を持つ部位を多く含む環を選択すればよい。低い屈折率異方性値を必要とする場合はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル環等の共鳴構造を持たない部位を多く含む環を選択すればよい。より詳しく説明すれば、一般式(2)で表される本発明の化合物は、 R^1 、 Y^1 、 X^1 、 X^2 、 X^3 、 X^4 、環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 A^4 、環 A^5 、 a^1 、 a^2 、 a^3 、 a^4 及び a^5 を適切に選択することで所望の大きさの屈折率異方性値を得ることができる。更に詳しく説明すれば、環 A^1 、環 A^2 、環 A^3 、環 A^4 及び環 A^5 を適切に選択することで屈折率異方性値を調整することができる。即ち、特に高い屈折率異方性値を必要とする場合は、芳香族環等の共鳴構造を持つ部位を多く含む環を選択すればよい。低い屈折率異方性値を必要とする場合はトランス-シクロヘキサン-1, 4-ジイル環等の共鳴構造を持たない部位を多く含む環を選択すればよい。屈折率異方性値を自由に選択することで、液晶パネルの設計の自由度が大きくなる。

【0064】請求項1～4に記載の本発明の化合物は何れも低い粘性を有し、液晶組成物に多量に使用しても、液晶組成物全体の粘度を著しく上昇させることはない。また、粘度の温度依存性、特に低温での温度依存性が極めて小さい。この優れた粘性を有する液晶性化合物を使用することで高速応答性を有する液晶組成物を調整することができる。請求項1～4に記載の本発明の化合物は何れも化学的・物理的に安定で、これを使用した液晶組成物の比抵抗値、電圧保持率は高い。紫外線、加熱といった外的要因に対する安定性が高く実用液晶組成物の構成要素として十分な化学的・物理的安定性を持つ。

【0065】請求項1～4に記載の本発明の化合物は環の数を適切に選択することでその相転移温度を調整することができる。即ち、特に高い透明点を必要とする場合には環の数の多い化合物を、特に低い透明点を必要とするときは環の数の少ない化合物を選択すればよい。

【0066】このように、請求項1～4に記載の本発明*

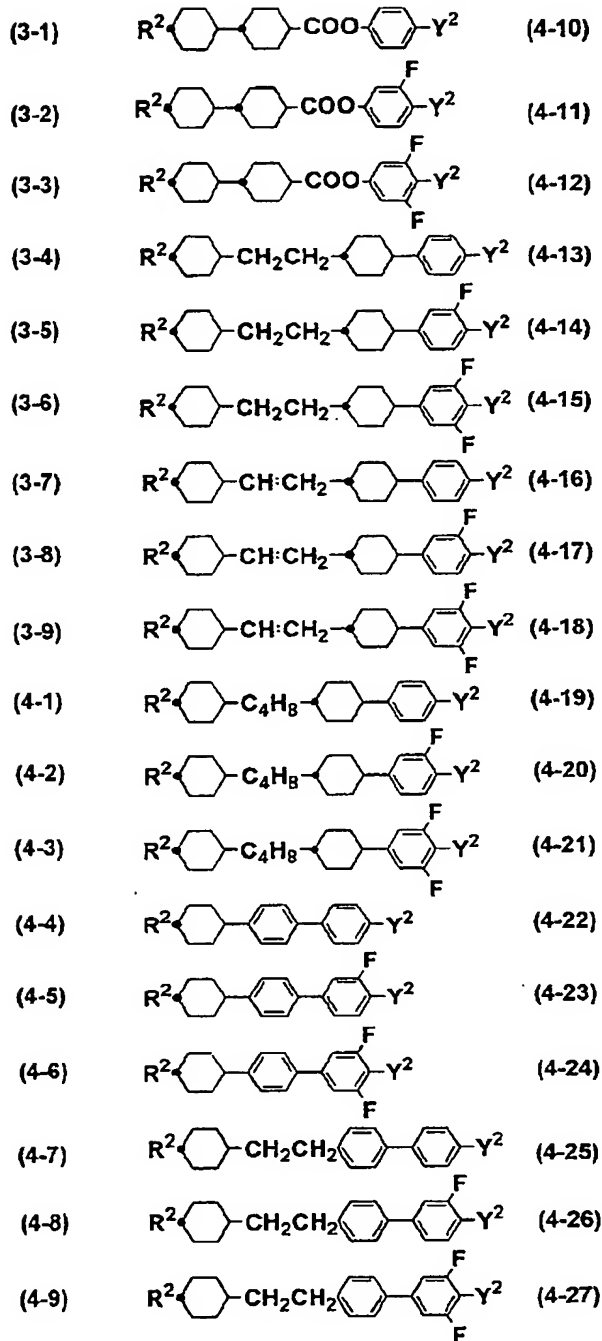
*の化合物は、電気光学表示材料として好適な諸物性を有する。本発明の化合物を使用することで良好な特性を持つ新規液晶組成物を調整することができる。また、用途に応じてその構造を適切に設計することにより、目的の特性を持つ液晶性化合物、それを用いた液晶組成物や液晶表示素子を得ることもできる。例えば、本発明の化合物は大きな負の誘電率異方性値を表すことを特徴とするが、誘電率異方性値が負の液晶組成物のみに使用することができるにとどまらず、正の誘電率異方性値を持つ組成物に添加してその誘電率異方性値や、その他の特性を調整することもできる。より詳しく説明すれば、本発明の化合物やこれを用いた液晶組成物は誘電率異方性値が負である化合物や組成物を用いる各種表示方式（例えば、特開平2-176625号公報に記載されているような垂直配向方式、IPS、ECB（HAN又はDAP等）、DS、GH又はPC等）、とりわけ特開平2-176625号公報に記載されているような垂直配向方式や、IPSに使用できる。しかし、それらの方式に使用できるのみならず、誘電率異方性値が正である化合物や組成物を用いる各種表示方式（例えば、TN、STN、又はTNをベースにしたAM（TFT又はMIM）等）用の液晶組成物の諸特性（例えば、誘電率異方性値、弾性定数、屈折率異方性値、粘度、又は化学的・物理的安定性）の改善や調整にも使用することができる。

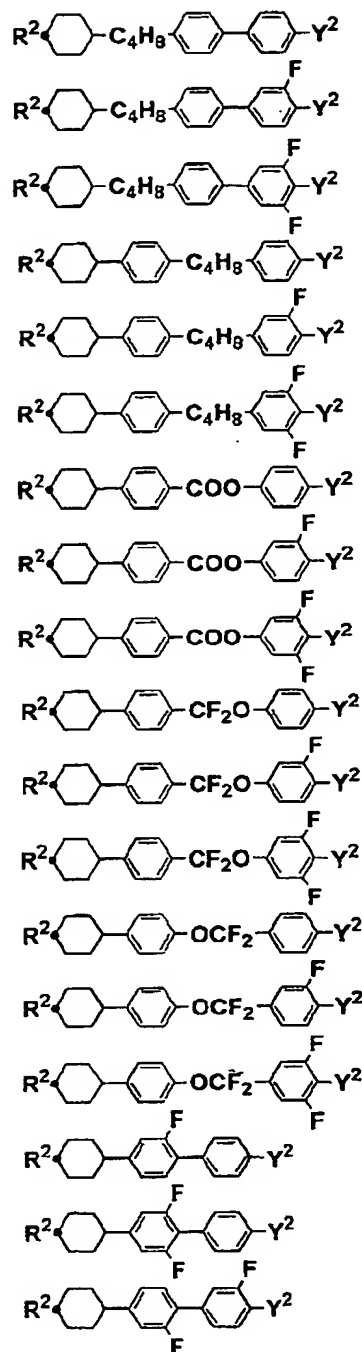
【0067】以下、本発明の液晶組成物に関して説明する。本発明に係る液晶組成物は、請求項1～4の何れかに記載の化合物の少なくとも1種類を0.1～99.9重量%の割合で含有することが、優良な特性を発現せしめるために好ましい。更に詳しくは、本発明で提供される液晶組成物は、請求項1～4の何れかに記載の化合物を少なくとも1種類含有する第一成分に加え、液晶組成物の目的に応じて一般式(3)～(13)で表される化合物群から選択される化合物を適当な割合で混合することにより完成する。本発明の液晶組成物に用いられる一般式(3)～(5)で表される化合物として、好ましくは以下の化合物を挙げることができる。（ R^2 及び Y^2 は前記と同一の意味を表す。）

【0068】

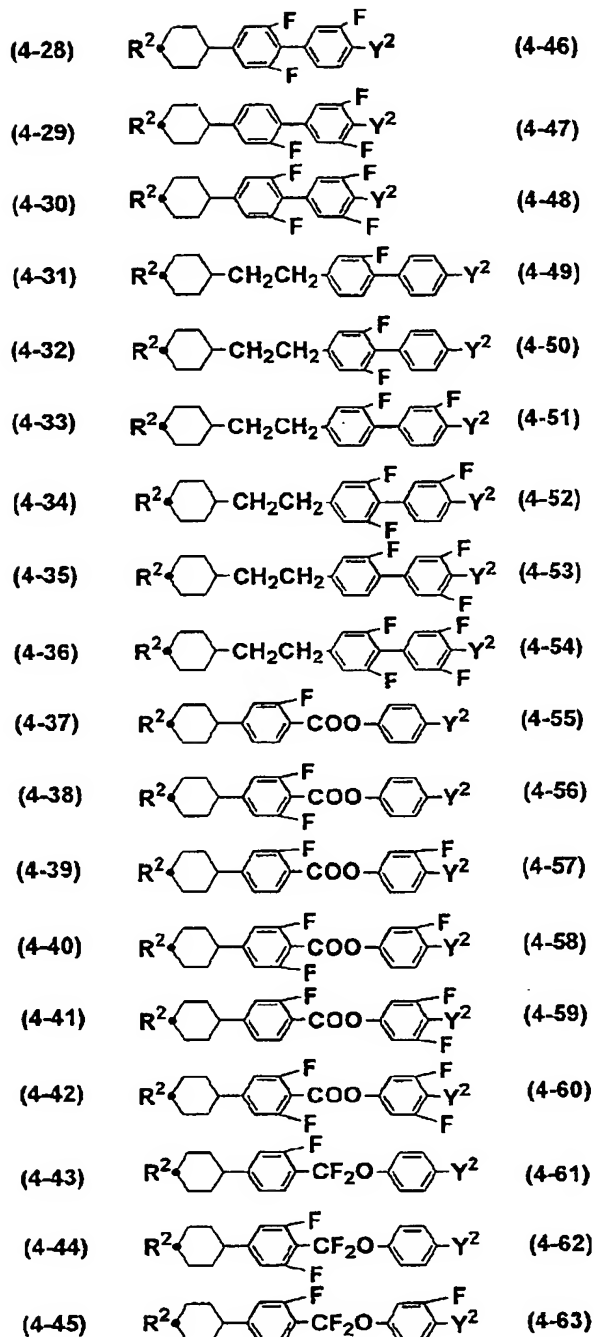
【化17】

26





【0070】

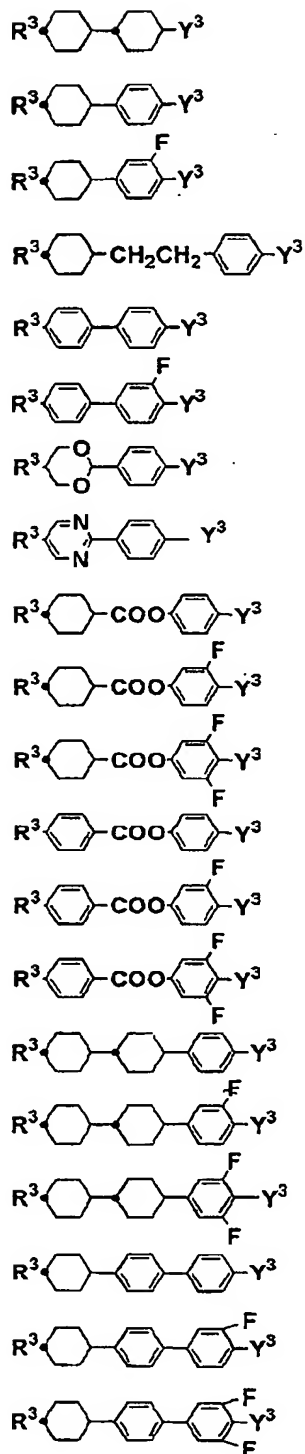


【化19】



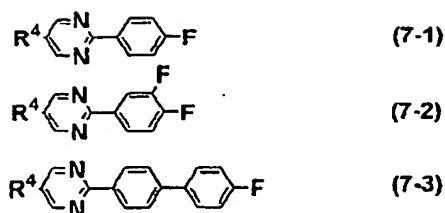
【化20】

31

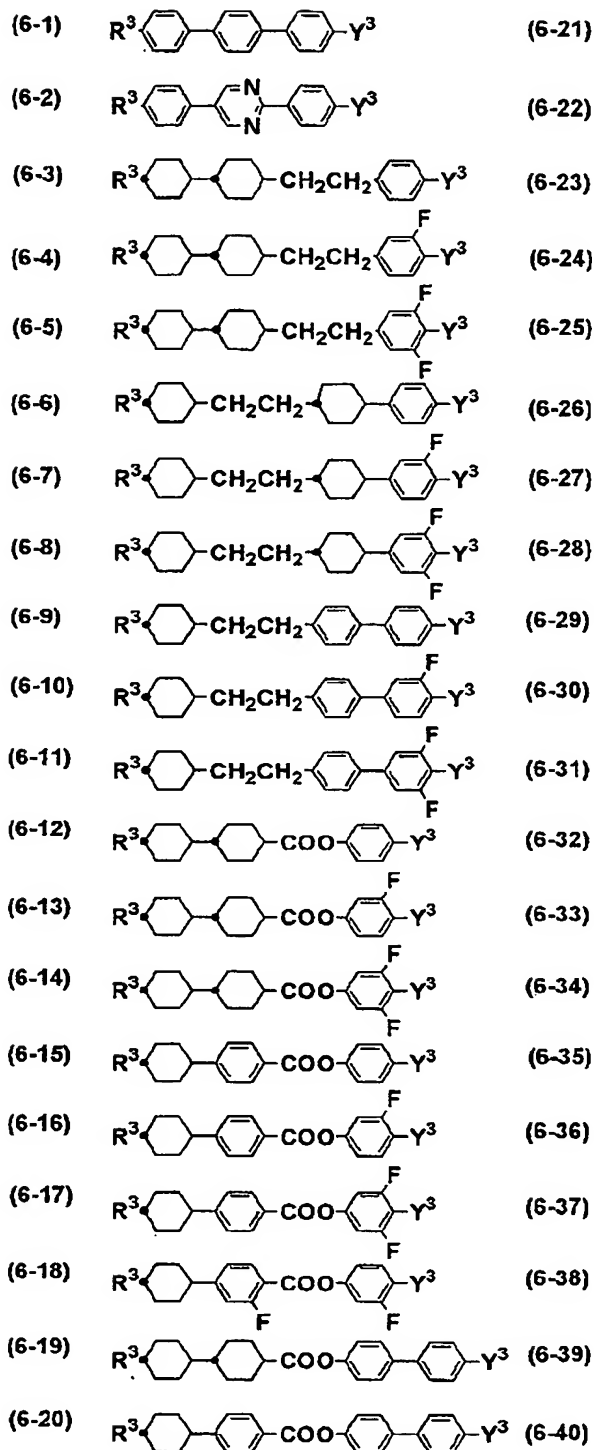


【 0 0 7 4 】

【化 2 1】



32



【0075】一般式(6)～(7)で表される化合物は誘電率異方性値が正でその値が大きく、特に液晶組成物のしきい値電圧を小さくする目的で使用される。また、屈折率異方性値の調整、透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的にも使用される。更に、STN又はTN用の液晶組成物のV-T曲線の急峻性を改良する目的にも使用される。

は、STN及びTN用の液晶組成物を調製する場合に
は、特に好ましい化合物である。一般式(6)～(7)
で表される化合物の使用量を増加させると、液晶組成物
のしきい値電圧が小さくなり、粘度が上昇する。従っ
て、液晶組成物の粘度が要求特性を満足する限り、多量
に使用した方が低電圧駆動できるので有利である。一般
式(6)～(7)で表される化合物の使用量は、STN
又はTN用の液晶組成物を調整する場合には0.1～9*



(8-1)



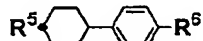
(8-2)



(8-3)



(8-4)



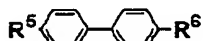
(8-5)



(8-6)



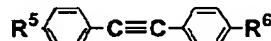
(8-7)



(8-8)



(8-9)



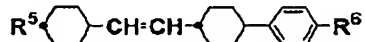
(8-10)



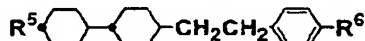
(8-11)



(9-1)



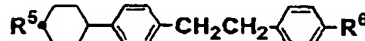
(9-2)



(9-3)



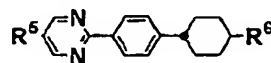
(9-4)



(9-5)



(9-6)



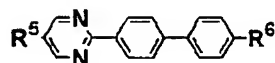
(9-7)

* 9. 9重量%の範囲で使用できるが、好ましくは10～
97重量%、より好ましくは40～95重量%である。

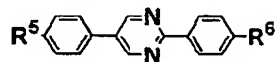
【0077】本発明の液晶組成物に用いられる一般式
(8)～(10)で表される化合物として好ましくは以
下の化合物を挙げることができる。(R⁵及びR⁶は前記
と同一の意味を表す。)

【0078】

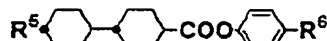
【化22】



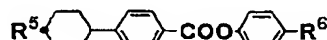
(9-8)



(9-9)



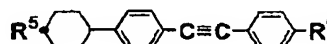
(9-10)



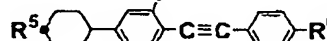
(9-11)



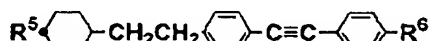
(9-12)



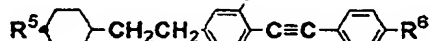
(9-13)



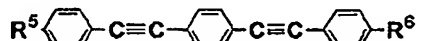
(9-14)



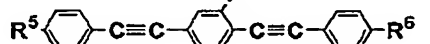
(9-15)



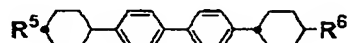
(9-16)



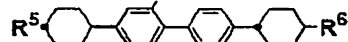
(9-17)



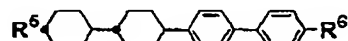
(9-18)



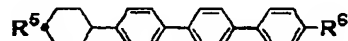
(10-1)



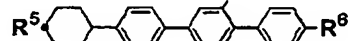
(10-2)



(10-3)



(10-4)



(10-5)



(10-6)

【0079】一般式(8)～(10)で表される化合物
は、誘電率異方性の絶対値が小さく、中性に近い化合物
である。一般式(8)で表される化合物は主として粘度

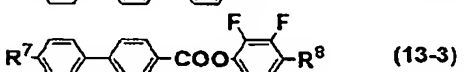
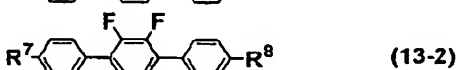
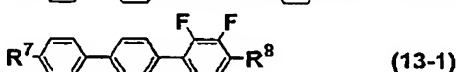
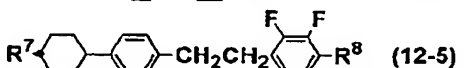
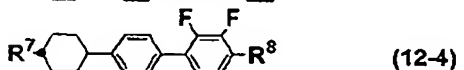
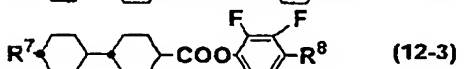
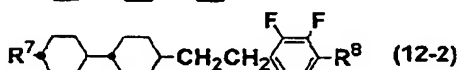
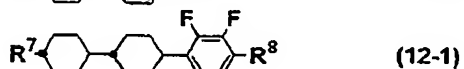
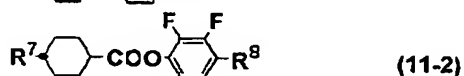
調整又は屈折率異方性値の調整の目的で使用される。ま
た、一般式(9)及び(10)で表される化合物は透明
点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的又は屈

折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(8)～(10)で表される化合物の使用量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が大きくなり、粘度が小さくなる。従って、液晶組成物のしきい値電圧の要求値を満足している限り、多量に使用することができる。一般式(8)～(10)で表される化合物の使用量は、TFT用の液晶組成物を調製する場合には、好ましくは40重量%、より好ましくは35重量%以下である。また、STN又はTN用の液晶組成物を調整する場合には、好ましくは70重量%以下、より好ましくは60重量%以下である。

【0080】本発明の液晶組成物で用いられる一般式(11)～(13)で表される化合物として好ましくは以下の化合物を挙げることができる。(R⁷及びR⁸は前記と同一の意味を表す。)

【0081】

【化23】



*【0082】一般式(11)～(13)で表される化合物は、本発明の請求項1～4に記載の化合物と同様、誘電率異方性の値が負の化合物であり、N型の液晶組成物のベース化合物として、あるいはP型の液晶組成物の誘電率異方性の制御に用いられる。その他の用途として、一般式(11)で表される化合物は2環化合物であり、主としてしきい値電圧の調整、粘度調整又は屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(12)で表される化合物は透明点を高くする等のネマチックレンジを広げる目的又は屈折率異方性値の調整の目的で使用される。一般式(13)で表される化合物はネマチックレンジを広げる目的の他、しきい値電圧を小さくする目的及び屈折率異方性値を大きくする目的で使用される。

【0083】一般式(11)～(13)で表される化合物は主としてN型の液晶組成物に使用され、その使用量を増加させると液晶組成物のしきい値電圧が小さくなるが、粘度が大きくなる。従って、液晶組成物のしきい値電圧の要求値を満足している限り、少量使用することが望ましい。しかしながら負の誘電率異方性の絶対値が5以下であるので、40重量%より少なくなると低電圧駆動が出来なくなる場合がある。一般式(11)～(13)で表される化合物の使用量は、N型のTFT用の液晶組成物を調製する場合には40重量%以上が好ましく、より好ましくは50～95重量%である。また、弾性定数をコントロールし、液晶組成物の電圧-透過率曲線(V-Tカーブ)を制御する目的で、一般式(11)～(13)で表される化合物をP型の組成物に混合する場合もある。この場合の一般式(11)～(13)で表される化合物使用量は30重量%以下が好ましい。

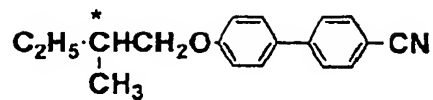
【0084】また、本発明の液晶組成物には、OCB (Optically Compensated Birefringence) 用液晶組成物等の特別な場合を除き、通常、液晶組成物のらせん構造を誘起して必要なねじれ角を調整し、逆ねじれ(reverse twist)を防ぐ目的で、光学活性化合物を添加する。本発明は、このような目的で使用される公知の光学活性化合物が何れも使用できるが、好ましい化合物として以下の光学活性化合物を挙げることができる。

【0085】

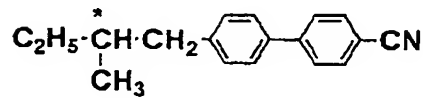
【化24】

37

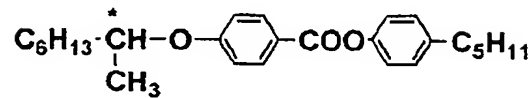
38



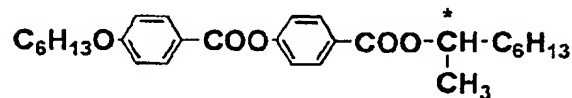
C15



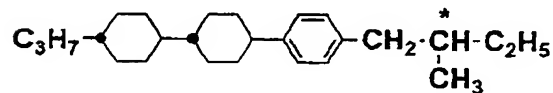
CB15



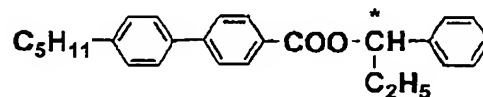
CM21



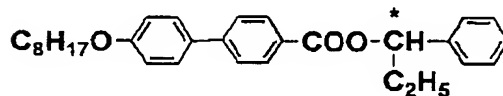
CM33



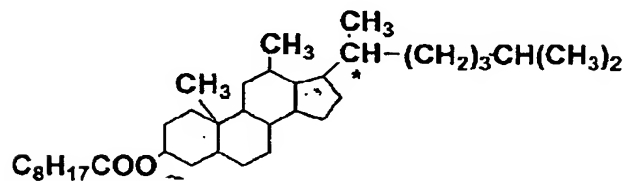
CM44



CM45



CM47



CN

【0086】本発明の液晶組成物では、通常、これらの光学活性化合物を添加して、ねじれのピッチを調整する。ねじれのピッチは、TFT用及びTN用の液晶組成物であれば40～200μmの範囲に調整するのが好ましい。STN用の液晶組成物であれば6～20μmの範囲に調整するのが好ましい。また、双安定TN(Bistable TN)用の場合は、1.5～4μmの範囲に調整するのが好ましい。また、ピッチの温度依存性を調整する目的で、2種類以上の光学活性化合物を添加し

【0087】本発明の液晶組成物は、メロシアン系、スチリル系、アゾ系、アゾメチン系、アゾキシ系、キノフタロン系、アントラキノン系、又はテトラジン系等の二色性色素を添加してGH用の液晶組成物としても使用*

*できる。あるいは、ネマチック液晶をマイクロカプセル化して作製したNCAPや、液晶中に三次元網目状高分子を作製したポリマーネットワーク液晶表示素子(PN LCD)に代表されるポリマー分散型液晶表示素子(PD LCD)用の液晶組成物としても使用できる。その他、DS用の液晶組成物としても使用できる。

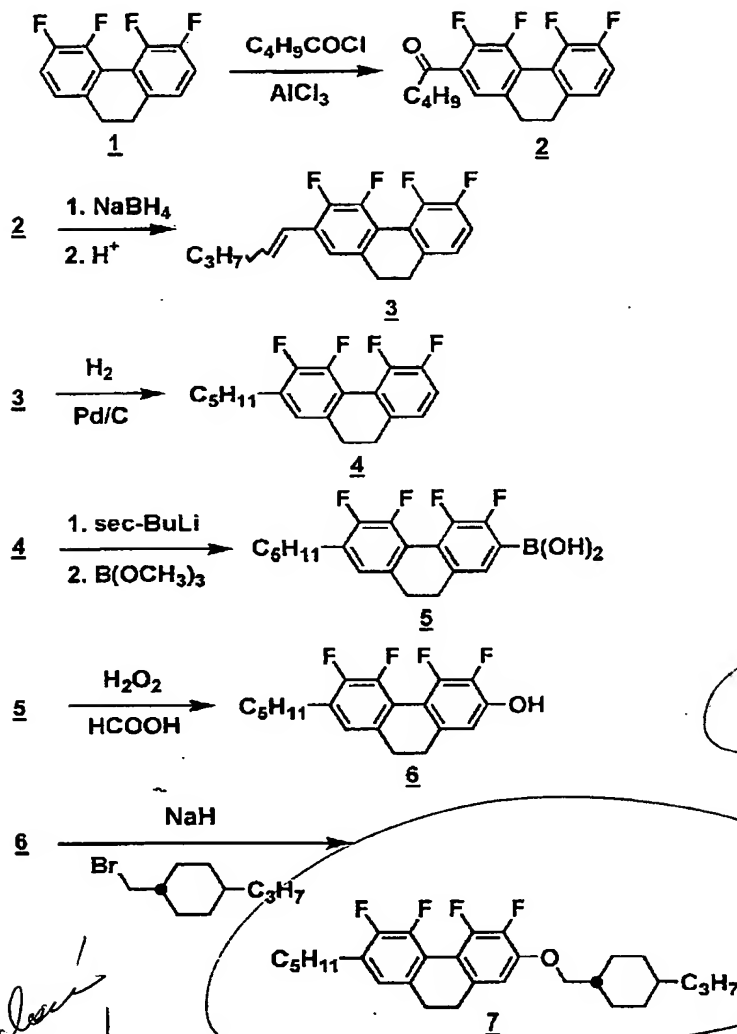
【0088】本発明の液晶組成物は、慣用な方法で調製される。一般には、種々の成分を高い温度で互いに溶解させる方法がとられている。

【0089】請求項1～4に記載の本発明の化合物は公知の有機合成化学的手法により容易に製造できる。その製造方法の一例を反応式1に示す。

【0090】

【化25】

反応式1



【0091】以下に、上記の合成経路について説明する。式1の化合物は、塩化アルミニウムの存在下、塩化バレルルとのフリーデルクラフツ反応により式2の化合物へと誘導される。式2の化合物は、水素化硼素ナトリウムによる還元の後、酸性条件下、脱水されて式3の化合物へと誘導される。式3の化合物は、パラジウムカーボンを触媒に用いた接触還元により、式4の化合物へと誘導される。式4の化合物は、sec-ブチルリチウムによりリチオ化した後、硼酸トリメチルと反応させて、式5の化合物へと誘導される。式5の化合物は、過酸化水素による酸化により、式6の化合物へと誘導される。式6の化合物は、水素化ナトリウムと反応させた後、トランス-4-ブプロメチル-n-ブプロピルシクロヘキサンと反応させて、式7の目的の化合物へと誘導される。

【0092】

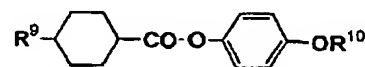
【実施例】以下、実施例により本発明の化合物の製造法及び使用例について更に詳細に説明する。なお、本発明は実施例により何等制限を受けるものではない。実施例* 50

*の説明において、Nは規定濃度（グラム当量/l）、Mはモル濃度（mol/l）を表し、液晶性化合物の $\Delta\epsilon$ （誘電率異方性値）は、下記の母液晶A 85wt%と当該化合物 15wt%とからなる組成物からの外挿値（25℃において測定）を表し、 Δn （屈折率異方性値）は、下記の母液晶B 85wt%と当該化合物 15wt%とからなる組成物の実測値（25℃において測定）を表す。

母液晶Aの組成

【0093】

【化26】



【0094】上記の一般式で表され、両末端のアルキル基（R⁹、R¹⁰）が異なる5種類のエステル化合物を、下記の割合で混合し母液晶Aとした。

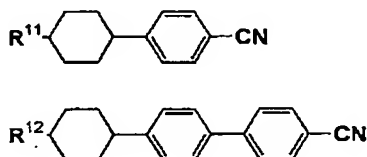
	重量%
$R^9 = C_3H_7$, $R^{10} = C_4H_9$	27.6
$R^9 = C_4H_9$, $R^{10} = C_2H_5$	20.7
$R^9 = C_5H_{11}$, $R^{10} = CH_3$	20.7
$R^9 = C_3H_7$, $R^{10} = C_2H_5$	17.2
$R^9 = C_5H_{11}$, $R^{10} = C_2H_5$	13.8
	100.0

$$\Delta \varepsilon = -1.5$$

【0095】母液晶Bの組成

【0096】

【化27】



【0097】上記の一般式で表され、末端のアルキル基 (R^{11} 、 R^{12}) が異なる4種類の化合物を、下記の割合で混合し母液晶Bとした。

	重量%
$R^{11} = C_3H_7$	24.0
$R^{11} = C_5H_{11}$	36.0
$R^{11} = C_7H_{15}$	25.0
$R^{12} = C_5H_{11}$	15.0
	100.0

$$\Delta n = 0.137$$

【0098】実施例1

2-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル)メチルオキシ-3,4,5,6-テトラフルオロ-7-n-ペンチル-9,10-ジヒドロフェナントレン (7)

の合成

第1段

2-n-バレリル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (2) の合成
3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (2) (252.2 g, 1.0 mol) を二硫化炭素 (600 ml) に溶解し、-10℃に冷却した。同温度に保ちながら、無水塩化アルミニウム (120.0 g, 0.90 mol) を加え、次いで同温度に保ちながら、塩化バレリル (132.6 g, 1.1 mol) を30分かけて滴下し、同温度で2時間攪拌した。攪拌終了後、冷却下1Nの希塩酸 (800 ml) 中に反応液を投入し、次いでトルエン (1000 ml) で抽出した。得られた有機層を水 (800 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: トルエン) で精製して、2-n-バレリル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (2) (80.9 g, 0.24 mol)

1; 収率24%)を得た。MS/336 (M')。

【0099】第2段

2-(ペンター-1-エニル)-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (3) の合成

第1段で得られた2-n-バレリル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (2) (80.7 g, 0.24 mol) 及びメタノール (300 ml) の混合物に、-10℃で水素化硼素ナトリウム (4.0 g, 0.11 mol) を加え、その後徐々に昇温し、0℃で2時間反応させた。反応終了後、冷却下、反応液に1Nの希塩酸 (100 ml) を加え、次いでメタノールを減圧留去した。残渣にトルエン (300 ml) を加えて抽出した。得られた有機層を水 (300 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。この有機層にp-トルエンスルホン酸1水和物 (2.3 g, 0.012 mol) を加え、1時間加熱還流させた。反応液を室温まで冷却した後、1Nの炭酸水素ナトリウム水溶液 (20 ml) を加えて反応液を中和し、次いで有機層を分取した。得られた有機層を水 (300 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去して、2-(ペンター-1-エニル)-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (3) の粗製物を得た。

【0100】第3段

2-n-ペンチル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (4) の合成
第2段で得られた2-(ペンター-1-エニル)-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (3) の粗製物、5%パラジウムカーボン (4.0 g)、エタノール (200 ml) 及びトルエン (200 ml) の混合物を攪拌下、常温、常圧で5時間水素添加した。反応終了後、濾過によりパラジウムカーボンを除去し、減圧下で濾液から溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒: ヘキサン) で精製して、2-n-ペンチル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (4) (11.7 g, 0.036 mol, 2からの収率15%)を得た。MS/322 (M')。

【0101】第4段

7-(2-n-ペンチル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントリル) 硼酸 (5) の合成

第3段で得られた2-n-ペンチル-3,4,5,6-テトラフルオロ-9,10-ジヒドロフェナントレン (4) (11.6 g, 0.036 mol) 及びTHF (テトラヒドロフラン) (60 ml) の混合物に、-78℃で1.56Mのsec-ブチルリチウムのヘキサン溶液 (25.4 ml, 0.040 mol) を30分で滴下し、そのまま1時間攪拌した。次いで、同温度で反応

液に硼酸トリメチル (5.6 g、0.054 mol) の THF (20 ml) 溶液を30分で滴下し、その後徐々に昇温し室温で2時間反応させた。反応終了後、反応液を2Nの希塩酸 (80 ml) に加え、次いでジエチルエーテル (200 ml) で抽出した。得られた有機層を水 (150 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサンで洗浄して、7-(2-n-ペンチル-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントリル) 硼酸 (5) (9.52 g、0.026 mol、収率72%) を得た。MS/366 (M')。

【0102】第5段：2-n-ペンチル-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-7-ヒドロキシ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (6) の合成

第4段で得られた7-(2-n-ペンチル-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-9, 10-ジヒドロフェナントリル) 硼酸 (5) (9.47 g、0.026 mol) を蟻酸 (50 ml) に溶解し、氷冷下、30重量%の過酸化水素水溶液 (5.90 g、0.052 mol) を滴下した。反応液を加熱し、50℃で2時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、1Nのチオ硫酸ナトリウム水溶液 (100 ml) を加えて室温で2時間反応させた。次いで反応液にトルエン (150 ml) を加えて抽出し、得られた有機層を水 (100 ml) で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒：ジエチルエーテル/エタノール=20/1) で精製して、2-n-ペンチル-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-7-ヒドロキシ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (6) (6.07 g、0.018 mol; 収率69%) を得た。MS/338 (M')。

【0103】第6段

*

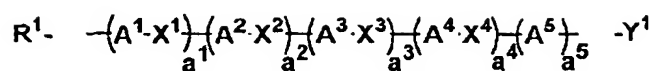
* 2-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル) メチルオキシ-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-7-n-ペンチル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (7) の合成

第5段で得られた2-n-ペンチル-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-7-ヒドロキシ-9, 10-ジヒドロフェナントレン (6) (6.02 g、0.018 mol)、THF (50 ml) 及びN,N-ジメチルホルムアミド (50 ml) の混合物を氷冷し、60%水素化ナトリウム (1.08 g、0.027 mol) を加えた。徐々に室温まで昇温し、水素ガスの発生が終了するまで反応させた。再び氷冷し、トランス-4-プロモメチル-n-プロピルシクロヘキサン (4.34 g、0.020 mol) のTHF (20 ml) 溶液を滴下した後、70℃まで昇温し3時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、反応液が約3分の1の体積になるまで減圧濃縮した後、水 (60 ml) を加え、次いでトルエン (120 ml) で抽出した。得られた有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を留去し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (溶出溶媒：トルエン)、次いで再結晶 (溶媒：トルエン) で精製して、2-(トランス-4-n-プロピルシクロヘキシル) メチルオキシ-3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-7-n-ペンチル-9, 10-ジヒドロフェナントレン (7) (3.35 g、0.007 mol; 収率40%) を得た。MS/477 (M')、 $\Delta\epsilon = -10.4$ 、 $\Delta n = 0.144$ 。

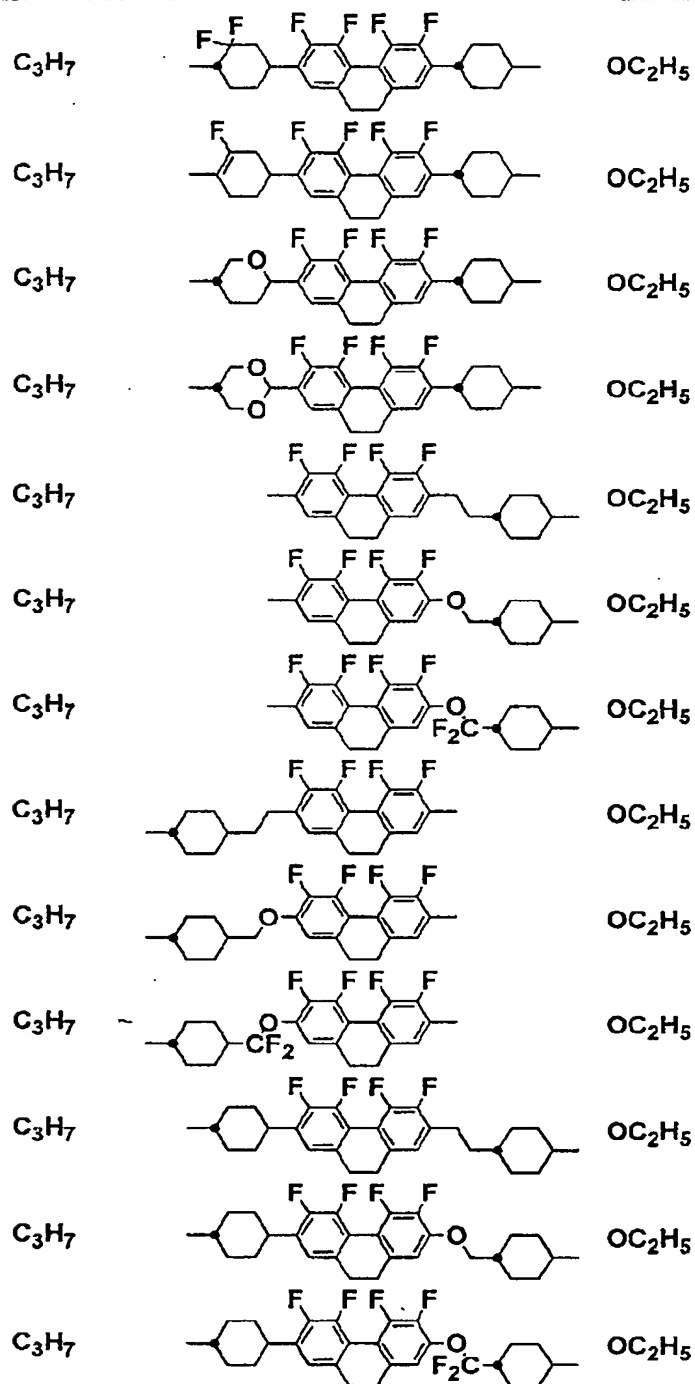
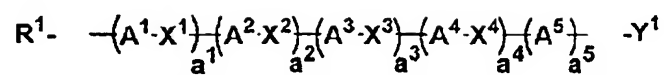
【0104】実施例1の方法に準じて、以下の化合物の合成ができる。

【0105】

【化28】

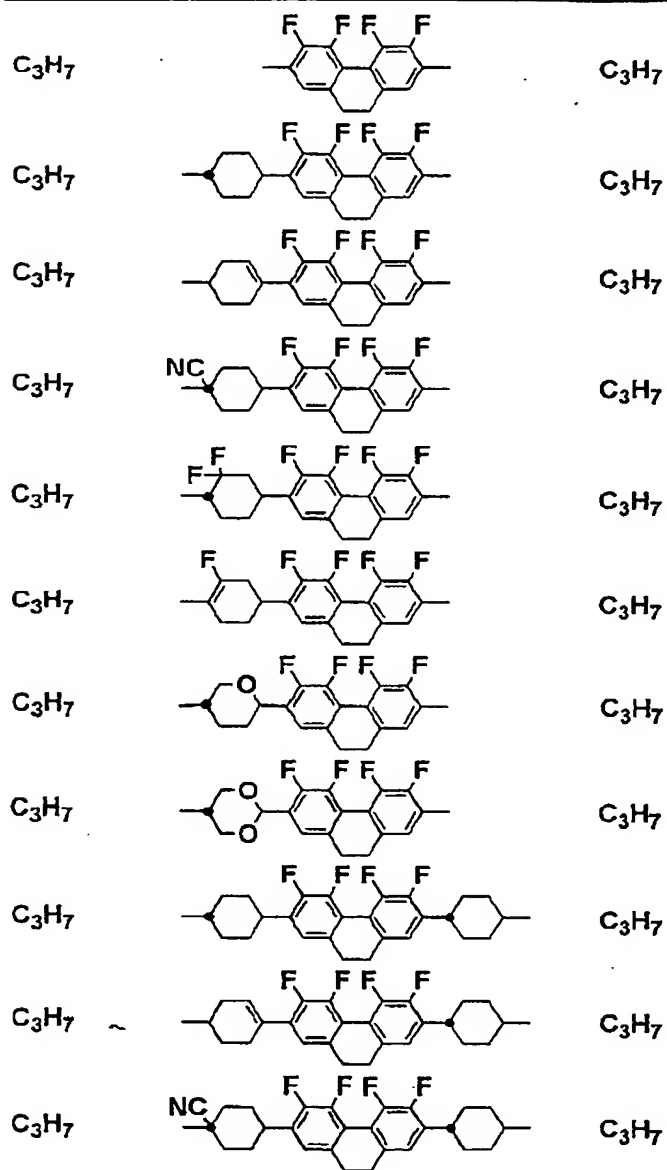
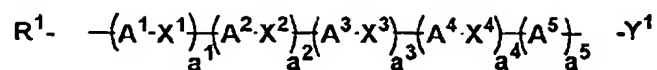


C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅ Δε = -11.7 Δn = 0.148
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅
C ₃ H ₇		OC ₂ H ₅



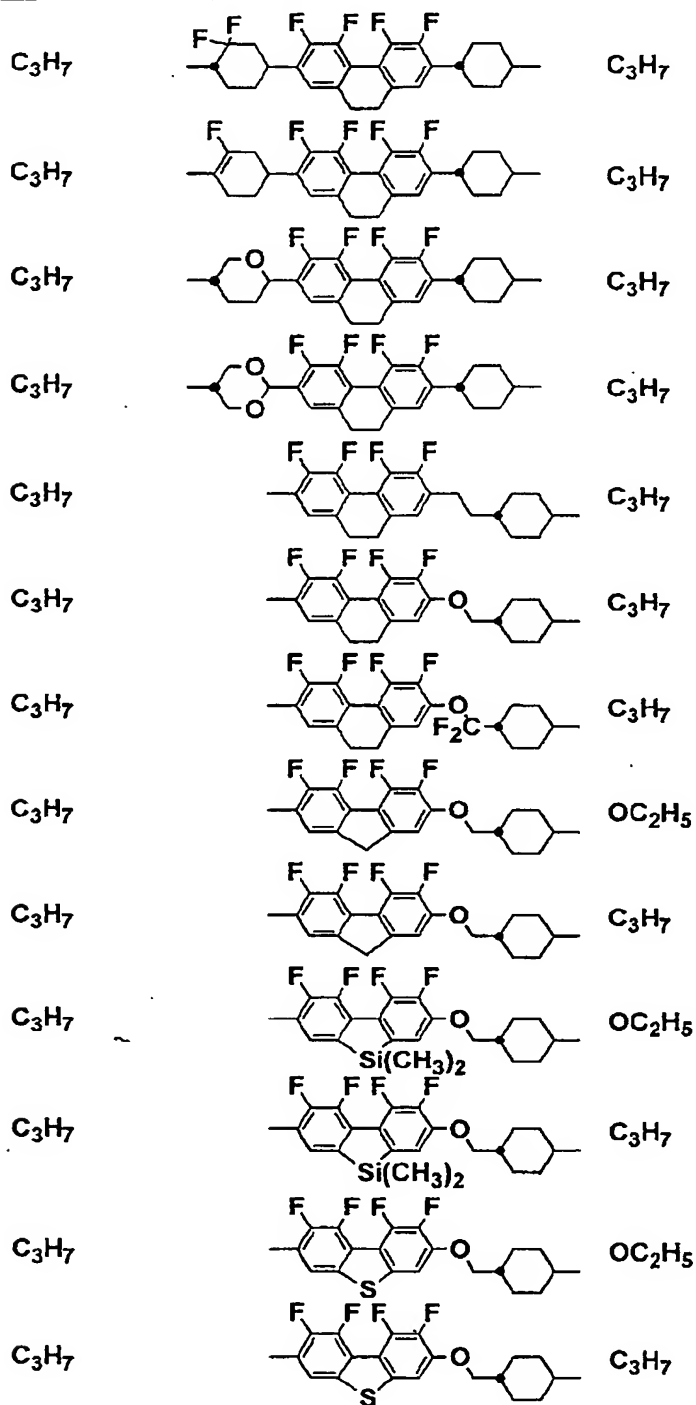
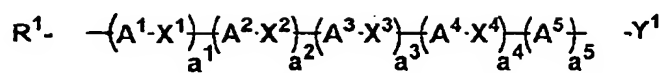
【0107】

【化30】



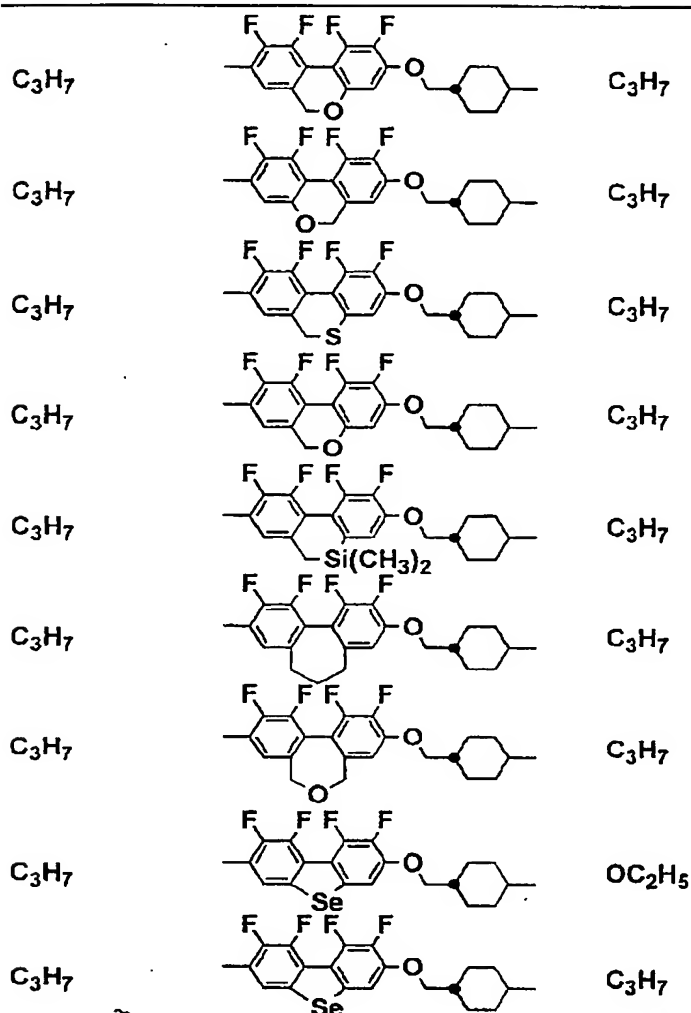
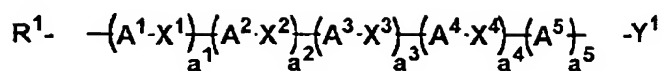
【0108】

【化31】



【0109】

【化32】



【0110】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、絶対値の大きな負の誘電率異方性値を持ち、かつ低粘度で、制御された光学異方性値、高い比抵抗値及び高い電*

* 圧保持率を有し、熱や紫外線照射に対しても安定である液晶性化合物、これを含む液晶組成物及び該液晶組成物を用いて作成した液晶表示素子を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

F I

C 07 D 307/91

C 07 D 307/91

309/04

309/04

319/06

319/06

333/76

333/76

335/04

335/04

345/00

345/00

C 07 F 7/08

C 07 F 7/08

R

C 07 J 9/00

C 07 J 9/00

C 09 K 19/32

C 09 K 19/32

19/34

19/34

19/42
G O 2 F 1/13 5 0 0

19/42
G O 2 F 1/13 5 0 0